

## POLYMERIZABLE PREPARATIONS BASED ON EPOXIES THAT CONTAIN SILICON

**Publication number:** WO0151540

**Publication date:** 2001-07-19

**Inventor:** KLETTKE THOMAS (DE); WEINMANN WOLFGANG (DE)

**Applicant:** 3M ESPE AG (DE); KLETTKE THOMAS (DE); WEINMANN WOLFGANG (DE)

**Classification:**






- international: **A61K6/00; A61K6/087; A61K6/093; C08G59/20; C08G59/30; C08G59/32; A61K6/00; A61K6/02; C08G59/00; (IPC1-7): C08G59/00**

- European: **A61K6/087; C08G59/30F; C08G59/32F**

**Application number:** WO2001EP00388 20010115






**Priority number(s):** DE20001001228 20000113

**Also published as:**

 WO0151540 (A3)  
 US6779656 (B2)  
 US2003035899 (A1)  
 EP1246859 (A0)  
 DE10001228 (A1)

more >>

**Cited documents:**

 WO9833645  
 EP0897710  
 DE19648283  
 WO0019966  
 WO0019967

more >>

**Report a data error here**

**Abstract of WO0151540**

The invention relates to polymerizable preparations which contain: (a) 3 to 80 wt. % of an epoxy or of a mixture of epoxies of general formula (I), whereby n and m, independent of one another, represent 0, 1, 2 or 3, and n+m ranges from 2 to 6, and whereby the molar mass of the epoxy or the average molar mass of the mixture of epoxies ranges from 250 to 1000 g/mol; (b) 0 to 80 wt. % of an epoxy or of a mixture of epoxies that differ from (a); (c) 3 to 85 wt. % of fillers; (d) 0.01 to 25 wt. % of initiators, retarders and/or accelerators, and; (e) 0 to 25 wt. % of auxiliary agents, whereby the specified percentages refer to the total weight of the preparation.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Juli 2001 (19.07.2001)

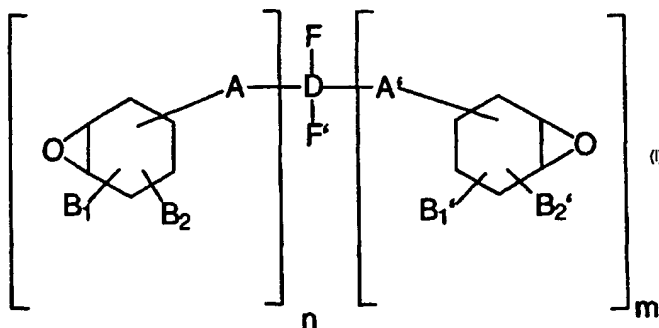
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/51540 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 59/00 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00388
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Januar 2001 (15.01.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 01 228.0 13. Januar 2000 (13.01.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): 3M ESPE AG [DE/DE]; Espe Platz, 82229 Seefeld (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KLETTKE, Thomas [DE/DE]; Hauptstrasse 14, 82229 Hechendorf (DE). WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Frauwiesenweg 3, 82205 Gilching (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: 3M ESPE AG; Espe Platz, 82229 Seefeld (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMERIZABLE PREPARATIONS BASED ON EPOXIES THAT CONTAIN SILICON

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE ZUBEREITUNGEN AUF DER BASIS VON SILIZIUMHALTIGEN EPOXIDEN



the preparation.

(57) Abstract: The invention relates to polymerizable preparations which contain: (a) 3 to 80 wt. % of an epoxy or of a mixture of epoxies of general formula (I), whereby n and m, independent of one another, represent 0, 1, 2 or 3, and n+m ranges from 2 to 6, and whereby the molar mass of the epoxy or the average molar mass of the mixture of epoxies ranges from 250 to 1000 g/mol; (b) 0 to 80 wt. % of an epoxy or of a mixture of epoxies that differ from (a); (c) 3 to 85 wt. % of fillers; (d) 0.01 to 25 wt. % of initiators, retarders and/or accelerators, and; (e) 0 to 25 wt. % of auxiliary agents, whereby the specified percentages refer to the total weight of

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft polymerisierbare Zubereitungen, die: (a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel (I), wobei n und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und n+m 2 bis 6 ergeben, und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 1000 g/mol beträgt, (b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind, (c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe, (d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger, (e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe, enthalten, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.

WO 01/51540 A2

## **Polymerisierbare Zubereitungen auf der Basis von siliziumhaltigen Epoxiden**

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Zubereitungen auf der Basis von siliziumhaltigen Epoxiden und ihre Verwendung.

In polymerisierbaren Dentalmassen wurden bislang vorwiegend Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besondere Aufmerksamkeit verdient das von Bowen beschriebene 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy(2-hydroxy-3,1-propandiyloxy)-methacrylsäureester]-propyliden (Bis-GMA) (US-A-3 066 112). Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylenglykoldimethacrylat dienen auch heute noch als Monomermatrix für dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zweifach formylierten Bis-(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt (W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-C-28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520). Ein großer Nachteil der bekannten polymerisierbaren Dentalmassen ist der Polymerisationsschrumpf, der beispielsweise bei der Anwendung als Füllungsmaterial durch die Bildung von Randspalten Sekundärkaries verursachen kann. Weiterhin führt bei Dentalmassen auf Acrylatbasis die Polymerisationsinhibierung durch Sauerstoff zur Ausbildung einer sogenannten Schmierschicht, die beispielsweise bei Füllungen unerwünscht bzw. sogar schädlich ist.

Obwohl es umfangreiche Erfahrungen mit Epoxiden und cycloaliphatischen Epoxiden gibt (US-A-2 716 123, US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), sind solche Monomere und daraus formulierte kationisch polymerisierbare Massen mit den für dentale Anwendungen notwendigen Eigenschaften zu keinem Zeitpunkt kommerziell verfügbar gewesen.

Die Herstellung bifunktioneller cycloaliphatischer Epoxide ist bereits seit geraumer Zeit bekannt (US-A-2 750 395, US-A-900 506, US-A-907 149, US-A-2 745 847, US-A- 2 853, 499, US-A-3 187 018, US-A-2 863 881, US-A-2 853 498). Siliziumhaltige cycloaliphatische Epoxide zur Herstellung dreidimensionaler Objekte mittels Stereolithographie wurden von Crivello et al. in verschiedenen Publikationen beschrieben (WO 96/30182, EP-A-0 449 027; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 28 (1990) 479, ibid. 31(1993)2563; ibid. 31 (1993) 2729; ibid. 31 (1993) 3109; ibid. 31 (1993) 3121; ibid. 33 (1995) 2463).

5

Es handelt sich bei den bekannten cycloaliphatischen Epoxiden im wesentlichen um niedermolekulare Monomere, die zwar einen verminderten Polymerisationsschrumpf besitzen (DE-A-4 340 949), die aber aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften den Anforderungen an Werkstoffe für dentale Anwendungen nicht genügen.

10

15

Kationisch härtbare Epoxidmassen für dentale Anwendungen sind z.B. aus der US-A-5 556 896 bekannt. Diese Druckschrift beschreibt epoxidhaltige Massen, die notwendigerweise als schrumpfkompensierende Monomere Spiroorthocarbonate enthalten müssen.

20

Desweiteren werden in der WO 95/30402 photopolymerisierbare Verbindungen beschrieben, die Epoxidmonomere enthalten. Die dort beschriebenen Massen sind aufgrund ihrer hohen Wasseraufnahme im polymerisierten Zustand für dentale Anwendungen im Mundmilieu ungeeignet.

25

In den Schriften WO 98/47046, WO 98/47047 und EP-A-0 897 710 werden Epoxidmassen für dentale Anwendungen beschrieben, die sich durch ein neues Initiatorsystem auszeichnen, aber auf herkömmlichen Epoxidmonomeren basieren. Die WO 98/22521 beschreibt polymerisierbare Massen auf der Basis von Epoxiden, unter anderem auch für die dentale Anwendung. Nachteilig an den dort offenbarten Epoxidmassen sind die relativ hohe Viskosität und die moderate Reaktivität der monomerhaltigen Massen.

30

Die bisher bekannten Epoxidmassen wiesen insbesondere bei der Verwendung von niederviskosen Monomeren hohe Toxizität und/oder Mutagenität auf, was die dentalen Anwendungsmöglichkeiten einschränkt.

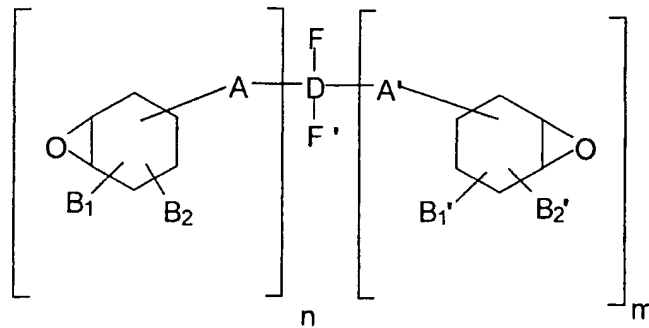
35

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Zubereitungen bereitzustellen, die sich durch gute Handlingeigenschaften, gute Verarbeitbarkeit, durch geringen Volumenschrumpf und hohe Reaktivität bei der Polymerisation sowie im polymerisierten Zustand durch eine hohe Stabilität und gute Biokompatibilität im Mundmilieu auszeichnen. Ferner sollen die Monomere geringe Viskosität bei gleichzeitig geringer Toxizität und Mutagenität aufweisen.

40

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch polymerisierbare Zubereitungen, enthaltend

(a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:



wobei

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 13 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

B1, B1', B2, B2' unabhängig voneinander H, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 6 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

F, F' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si

ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), N oder S ersetzt sein können,

G, G' unabhängig voneinander H, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

n und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und  $n+m$  2 bis 6 ergeben

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 1000 g/mol beträgt,

(b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,

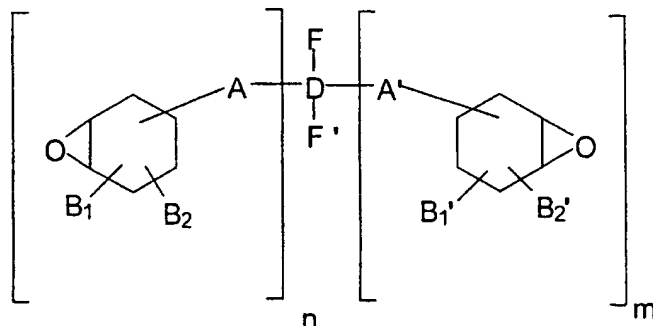
(c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,

(d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,

(e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,  
wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.

Bevorzugte polymerisierbare Zubereitungen enthalten

(a) 5 bis 50 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:



5

wobei

10

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), Si ersetzt sein können,

15

B1, B1', B2, B2' unabhängig voneinander H, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen Rest mit 0 bis 4 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

20

F, F' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

25

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O) ersetzt sein können,

30

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

35

n und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und  $n+m$  2 bis 6 ergeben,

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 1000 g/mol beträgt,

5

(b) 0 bis 60 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von  
(a) verschieden sind,

(c) 15 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,

10

(d) 0,01 bis 20 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,

(e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,

wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung  
bezogen sind.

15

Besonders bevorzugt bei den Epoxiden der Komponente (a) sind solche, die  
einen der folgenden Bestandteile D aufweisen, der jeweils über das Si-Atom an  
die Bestandteile A und/oder A' angebunden ist:

20

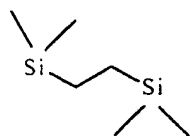
i. Si

ii. SiG

iii. SiGG'

iv.

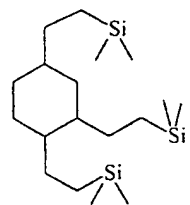
25



30

v.

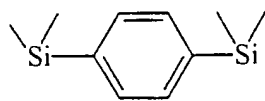
35



40

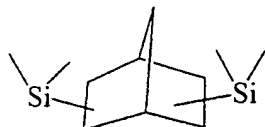
vi.

45





vii.

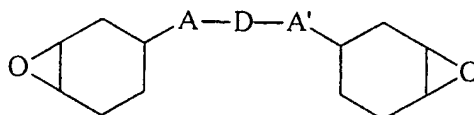


wobei G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können.

Durch den Einsatz von Epoxiden bzw. eines Epoxidgemischs nach Komponente (a) mit einer mittleren Molmasse von 250 bis 1000 g/mol wird erreicht, dass die erfindungsgemäßen Zubereitungen eine bessere Verarbeitbarkeit und verbesserte Handlingeigenschaften aufweisen. Dies beruht insbesondere auf einer geringen Viskosität der Komponente (a) in den erfindungsgemäßen Zubereitungen. Besonders vorteilhaft sind dabei Epoxide bzw. ein Epoxidgemisch nach Komponente (a) mit einer mittleren Molmasse von 250 bis 500 g/mol.

Überraschend wurde gefunden, dass diese niedrigviskosen Epoxide bzw. Epoxidgemische nur eine geringe Mutagenität aufweisen.

Geeignete Zubereitungen können insbesondere als Komponente (a) eines oder mehrere Epoxide folgender Formel enthalten



5

wobei

A, A' unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 0 bis 2 C-Atomen bedeuten,

10

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG' ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O) ersetzt sein können,

15

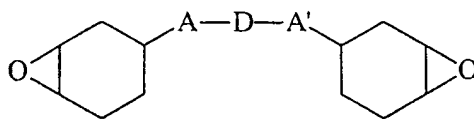
G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

20

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 600 g/mol beträgt,

25

Überraschend wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Zubereitung dann besonders gute bioverträgliche Eigenschaften aufweist, wenn sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:



30

wobei

A, A'' unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 0 bis 2 C-Atomen bedeuten,

35

D SiGG' bedeutet,

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten

5           aliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine  
Kombination dieser Reste bedeuten,

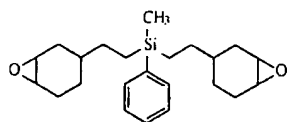
und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des  
Gemisches von Epoxiden 250 bis 500 g/mol beträgt,

10

Zu besonders guten Ergebnissen führen Zubereitungen, die eines oder mehrere  
der folgenden Epoxide enthalten, die im folgenden nach der gültigen IUPAC-  
Nomenklatur benannt sind:

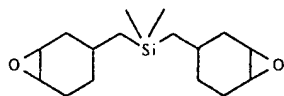
15

i. Silane, methylbis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]phenyl-  
(CAS-Nr. 154265-59-5)



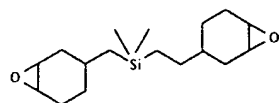
20

ii. Silane, dimethylbis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)methyl]-



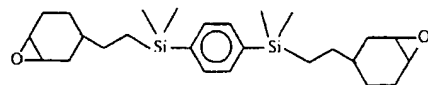
25

iii. Silane, dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)methyl] [2-(7-  
oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-



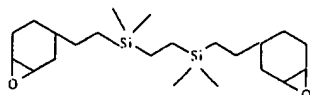
30

iv. Silane, 1,4-phenylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-  
(CAS-Nr. 20988-18-5)



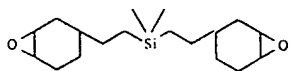
35

v. Silane, 1,2-ethylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-



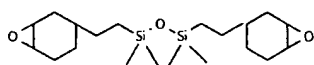
5

vi. Silane, dimethylbis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-



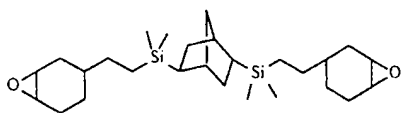
10

vii. 1,3-Bis[2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane  
(CAS-Nr.18724-32-8)



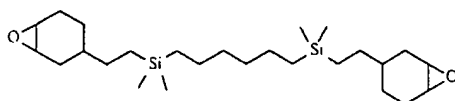
15

viii. Silane, 2,5-bicyclo[2.2.1.]heptylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-



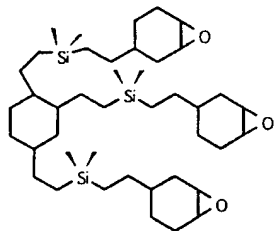
20

ix. Silane, 1,6-hexylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-



25

x. Silane, 1,1',1''-(1,2,4-cyclohexylentris(dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl])) -

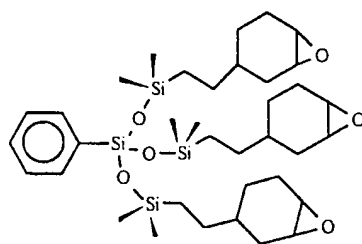


30

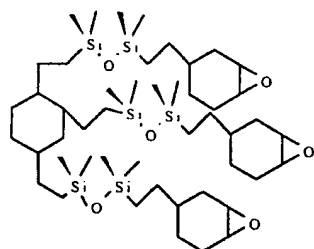
xi. Trisiloxane, 3-[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-3-phenyl-  
(CAS-Nr. 90393-84-3)

35

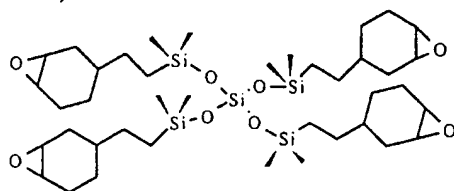
11



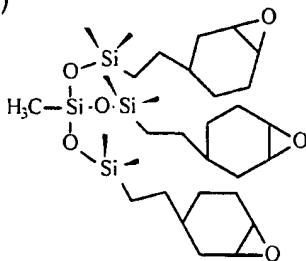
xii. Disiloxane, 1,1',1''-(1,2,4-cyclohexanetriyltri-2,1-ethanediyl)tris[1,1,3,3-tetramethyl-3-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-  
(CAS-Nr. 154265-70-0)



xiii. Trisiloxane, 3,3-bis[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-  
(CAS-Nr. 121239-70-1)



xiv. Trisiloxane, 3-[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,3,5,5-pentamethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-  
(CAS-Nr. 121239-71-2)



5

Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zubereitungen können neben den beschriebenen siliziumhaltigen Epoxiden als Komponente (b) andere Epoxide enthalten. Epoxide gemäß (b) können beispielsweise sein: 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123) oder verwandte Epoxide, Vinylcyclohexendiepoxyd (US-A-2 948 688), Dicyclopentadiendioxid (US-A-2 985 667), Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat (US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 3,3',3'',3'''-[(2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan-2,4,6,8-tetrayl)tetra-2,1-ethandiyl]tetrakis-

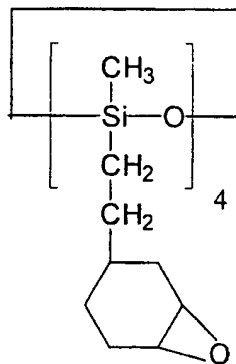
der folgenden Formel:

10

15

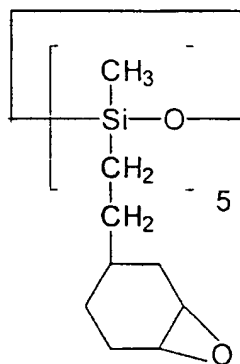
20

25



- 5 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan, 3,3',3'',3''',3''''-[(2,4,6,8,10-pentamethylcyclopentasiloxan-2,4,6,8,10-pentayl)penta-2,1-ethandiyl]pentakis-  
der folgenden Formel:

10



15

20

Die Epoxide gemäß Komponente (b) können in einer Konzentration von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 60 Gew.-%, vorhanden sein, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

25

Anorganische Füllstoffe gemäß Komponente (c) können übliche dentale Füllstoffe, beispielsweise Quarz, gemahlene, gegebenenfalls röntgenopake, gegebenenfalls reaktive Gläser, schwer lösliche Fluoride, wie  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{YF}_3$  (EP-B-0 238 025), Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäure und/oder deren Granulate sein.

30

Ebenso können ein oder mehrere wasserlösliche anorganische komplexe Fluoride der allgemeinen Formel  $\text{A}_n\text{MF}_m$ , worin A ein ein- oder mehrwertiges Kation, M ein Metall der III, IV oder V Haupt-oder Nebengruppe, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und m eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeuten (DE-A-4 445 266), als fluoridabgebende Bestandteile in der Komponente (c) enthalten sein. Sie können in einer Konzentration von 3 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, in den polymerisierbaren Zubereitungen enthalten sein.

35

40

Zum besseren Einbau in die Polymermatrix kann es von Vorteil sein, die genannten Füllstoffe durch übliche Verfahren zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxyglycidylsilan. Die mittlere Korngröße der anorganischen Füllstoffe beträgt vorzugsweise  $<20 \mu\text{m}$ ,

- 5 insbesondere  $< 12 \mu\text{m}$ . Ganz besonders bevorzugt werden Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße  $< 7 \mu\text{m}$  eingesetzt.

10 Auch Christobalit, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Mondmorillonite wie Bentonite, Zeolithe, einschließlich der Molekularsiebe, wie Natriumaluminiumsilikat, Metalloxidpulver, wie Aluminium- oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips und Kunststoffpulver sind als Füllstoffe geeignet.

15 Initiatoren gemäß Komponente (d) der erfindungsgemäßen Zubereitungen können sein: Lewis- oder Brønsted-Säuren bzw. Verbindungen, die solche Säuren freisetzen, welche die Polymerisation initiieren, beispielsweise  $\text{BF}_3$  oder dessen etherische Addukte ( $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , etc.),  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HAsF}_6$ ,  $\text{HSbF}_6$ ,  $\text{HBF}_4$  oder Substanzen, die nach Bestrahlen durch UV, sichtbares Licht, Wärme und/oder Druck die Polymerisation auslösen, wie z.B. (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisenhexafluorophosphat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-tetrafluoroborat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisenhexafluoroantimonat, substituierte Diaryliodoniumsalze und Triarylsulfoniumsalze. Als Beschleuniger können Peroxyverbindungen vom Typ der Perester, der Diacylperoxide, der Peroxydicarbonate und der Hydroperoxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden Hydroperoxide verwendet und besonders bevorzugt kommt als Beschleuniger Cumolhydroperoxid in etwa 70 bis 90 %iger Lösung in Cumol zum Einsatz. Das Verhältnis von Photoinitiator zu Cumolhydroperoxid kann in weiten Grenzen von 1:0,001 bis 1:10 variiert werden, vorzugsweise wird jedoch ein Verhältnis von 1:0,1 bis 1:6 und besonders bevorzugt von 1:0,5 bis 1:4 verwendet. Die Verwendung von Komplexbildnern, wie beispielsweise Oxalsäure, 8-Hydroxychinolin, Ethylendiamintetraessigsäure und aromatischen Polyhydroxyverbindungen ist ebenfalls möglich.

35 Ebenso können Initiatorsysteme bestehend aus verschiedenen Komponenten eingesetzt werden, wie sie in EP 0 897 710 A2, WO 98/47046 oder WO 98/47047 beschrieben sind. Bevorzugt werden Initiatorsysteme bestehend aus 1,2-Diketonen, wie Campherchinon, Iodoniumiumsalze mit wenig koordinierenden Anionen, wie Tolylcumyliodonium tetrakis-(pentafluorophenyl)borat und aromatische tertiäre Amine, 2-Butoxyethyl-4-(dimethylamino)benzoat oder Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat eingesetzt.



5 Als Verzögerer können Basen, typischerweise tertiäre Amine, zugesetzt werden. Die Komponente (d) liegt in den erfindungsgemäßen Zubereitungen in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, vor.

10 Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (e) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren (z.B. Tinuvine der Fa. Ciba), Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die siliziumhaltigen Epoxide oder Gemische gemäß Komponente (a) der erfindungsgemäßen Zubereitungen bei vorteilhaft niedriger Viskosität bessere Toxizitätsdaten aufweisen als ähnliche niederviskose Epoxide bereits beschriebener Dentalmassen. Die verbesserte Toxizität äußert sich beispielsweise in einer niedrigeren Mutagenität. Polymerisierbare Massen mit Epoxide oder Gemischen von Epoxiden gemäß Komponente (a), die mindestens ein Si-Atom im Rest D der Moleküle aufweisen, zeigen unerwarteterweise eine niedrigere Mutagenität als vergleichbare Epoxide ohne Si-Atom im Rest D der Moleküle. Vergleichsversuche zeigen, dass die siliziumhaltigen Epoxide der beanspruchten Zubereitungen im Mutagenitätstest (Ames Test, ISO/FDIS 7405) bessere Ergebnisse liefern als beispielsweise aus dem Stand der Technik bekannte 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat.

Bezeichnung nach IUPAC	Ames-Test (ISO/FDIS 7405)
Silane, methyl bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]phenyl	Negativ
Silane, dimethylbis [2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)methyl]	Negativ
Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (Vergleich)	Positiv

Die erfindungsgemäßen epoxidhaltigen, polymerisierbaren Zubereitungen eignen sich insbesondere als Werkstoffe für dentale Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffzähnen oder Provisorien, als Beschichtungsmittel, zum Verkleben von Substraten sowie als dentale Füllungsmaterialien. Dabei ist z.B. eine Beschichtung von Kunststoffen, Gläsern, Papier, Folien, Metallen oder mineralischen Substraten möglich. Ferner können beispielsweise Kunststoffe, Gläser, Papier, Folien, Metalle oder mineralische Substrate verklebt werden. Die

5 Verklebung kann dabei kalt, heiß oder durch Bestrahlung oder durch chemische Initiierung erfolgen.

Die polymerisierbare Zubereitung kann als einkomponentiges System zur  
Verfügung gestellt werden. Ebenso ist eine Formulierung als zwei- oder  
10 mehrkomponentiges System denkbar. Dabei können eine oder mehrere  
Basispasten (A) Epoxide oder Gemische von Epoxiden der Komponenten (a) und  
(b), einen Teil oder den gesamten Anteil der Füllstoffe der Komponente (c),  
gegebenenfalls Verzögerer und/oder Beschleuniger gemäß Komponente (d) und  
gegebenenfalls Hilfsstoffe der Komponente (e) enthalten. Räumlich getrennt  
15 hiervon können eine oder mehrere Katalysatorpasten (B) einen oder mehrere  
Initiatoren gemäß Komponente (d), gegebenenfalls Verzögerer und/oder  
Beschleuniger gemäß Komponente (d) gegebenenfalls einen Teil der Füllstoffe  
der Komponente (c) und gegebenenfalls Hilfsstoffe gemäß Komponente (e)  
aufweisen. Die Pasten (A) und (B) werden dann zum Erhalt der  
20 polymerisierbaren Zubereitung miteinander zur Reaktion gebracht. Dies  
geschieht beispielsweise durch automatisches oder manuelles Mischen von  
Basis- und Katalysatorpasten.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann in verschiedene Behältnisse abgepackt  
25 werden. Geeignet sind z.B. Kartuschen mit einer oder mehreren Kammern,  
Mischkapseln, Schraubtuben oder Tuben. Ferner kann die polymerisierbare  
Zubereitung in verschiedenen Ausbringvorrichtungen enthalten sein.

In nachstehender Tabelle sind Beispiele für Monomierzusammensetzungen  
30 genannt, die die Aufgabe der vorliegenden Erfindung lösen. Die Biegefestigkeit  
und die Wasseraufnahme wurde gemäß ISO 4049 bestimmt. Der  
Volumenschrunpf wurde aus den archimedisch bestimmten Dichten und  
Volumina der unpolymerisierten und der polymerisierten Zubereitungen  
errechnet.

35 Die Monomere bzw. Monomermischungen gemäß Komponente (a) wiesen eine  
alle eine Viskosität kleiner als 3 Pas auf. Die Viskosität wurde kraftgesteuert  
bestimmt und die Epoxide bzw. die Epoxidmischungen gemäß Komponente (a)  
im Meßbereich von 5-500 Pa als Newtonsch'sche Flüssigkeiten erkannt. Die aus  
40 dem Stand der Technik bekannten Monomere bzw. Monomermischungen haben

- 5 unter diesen Meßbedingungen bei vergleichbarer Toxizität und Mutagenität Viskositäten größer als 20 Pas.

## Monomerzusammensetzungen

Anteile in Gew.-%	Monomerzu sammenset zung 1	Monomerzu sammenset zung 2	Monomerzu sammenset zung 3	Monomerzu sammenset zung 4	Monomerzu sammenset zung 5	Monomerzu sammenset zung 6
Silane, methyl bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]phenyl	60	40				100
Silane, 1,4-phenylen bis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-	40		33		30	
Silane, dimethylbis [2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)methyl]			33	50		
Disiloxane, 1,1',1''-(1,2,4-cyclohexanetriyl)tri-2,1-ethanediyl)tris[1,1,3,3-tetramethyl-3-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]					40	
1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan		60	34	50	30	

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen mit Initiatoren und Füllstoffen sowie deren Biegefestigkeit, Wasseraufnahme und Volumenschrumpf

19

Anteile in Gew.-%	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Monomerzusammensetzung 1	36,0							
Monomerzusammensetzung 2		18,0	23,3					
Monomerzusammensetzung 3				20,5				
Monomerzusammensetzung 4					19,0	41,0		
Monomerzusammensetzung 5							20,4	
Monomerzusammensetzung 6								20,0
Tolylcumyliodonium tetrakis(pentafluorophenyl)borat	2,1	2,0	2,2	2,1	2,1	2,4	2,1	2,2
2-Butoxyethyl-4-(dimethylamiono)benzoat	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
Campherchinon	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,7	0,5	0,6
Quarz		79,3			78,1			
Schott Glas GM 27884	61,0		73,7	76,66		55,6	76,8	76,9
Tinuvin P				0,04				
Biegefestigkeit (ISO4049) [MPa]	89	121	116	102	118	93	97	108
Wasseraufnahme [ $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ]	10,8	6,3	8,1	7,8	7,6	19,1	7,7	6,4
Volumenschrumpf [Vol.-%]	1,7	1,1	1,4	1,2	1,0	1,9	1,4	1,4

5

Patentansprüche

10

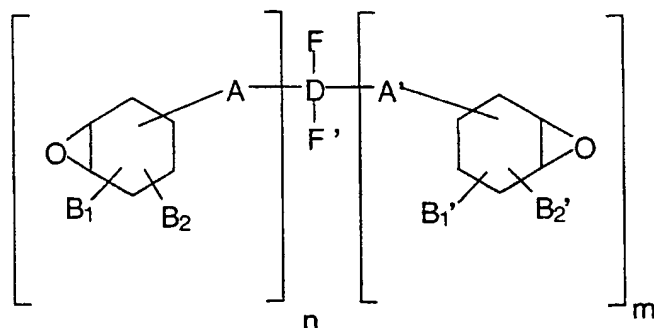
1. Polymerisierbare Zubereitung, enthaltend:

(a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:

15

20

25



wobei

30

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 13 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

35

B1, B1', B2, B2' unabhängig voneinander H, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 6 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

40

F, F' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 10 C-

5 Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

10 D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), N oder S ersetzt sein können,

15 G, G' unabhängig voneinander H, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

20 n und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und n+m 2 bis 6 ergeben.

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 1000 g/mol beträgt,

25 (b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,

(c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,

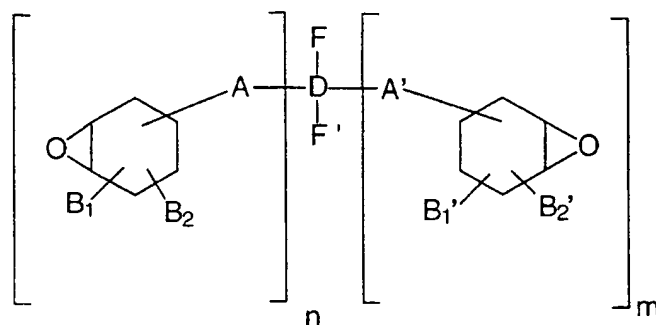
30 (d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,

(e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,

wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung  
35 bezogen sind.

2. Polymerisierbare Zubereitung nach Anspruch 1, enthaltend:

(a) 5 bis 50 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:



wobei

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), Si ersetzt sein können,

B1, B1', B2, B2' unabhängig voneinander H, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen Rest mit 0 bis 4 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

F, F' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O) ersetzt sein können,



5

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

10

n und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und n+m 2 bis 6 ergeben,

15

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 1000 g/mol beträgt,

(b) 0 bis 60 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,

20

(c) 15 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,

(d) 0,01 bis 20 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,

(e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,

25

wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.

30

3. Polymerisierbare Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2, wobei Komponente (a) einen der folgenden Bestandteile D aufweist, der über das Si-Atom an die Bestandteile A und/oder A' angebunden ist

i. Si

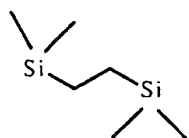
35

ii. SiG

iii. SiGG'

iv.

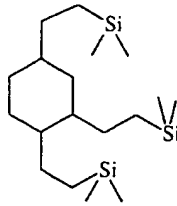
40



5

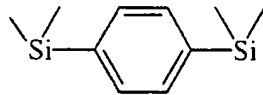
v.

10



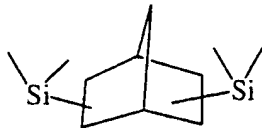
15

vi.



20

vii.



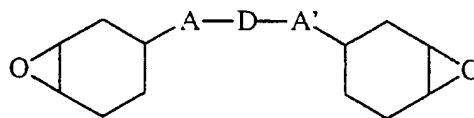
25

wobei G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

30

4. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:

35



40

5

wobei

A, A' unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 0 bis 2 C-Atomen bedeuten,

10

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG' ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O) ersetzt sein können,

15

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

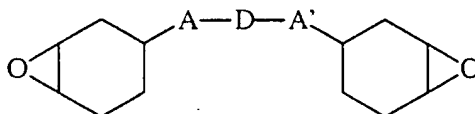
20

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 600 g/mol beträgt,

25

5. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:

30



35

wobei

A, A' unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 0 bis 2 C-Atomen bedeuten,

5

D SiGG' bedeutet,

10

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten,

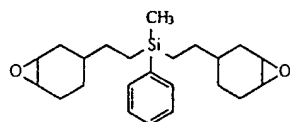
15

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 500 g/mol beträgt,

6. Polymerisierbare Zubereitung nach Anspruch 1 bis 3, wobei sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:

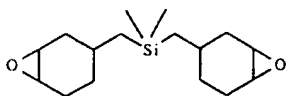
20

i. Silane, methylbis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]phenyl-



25

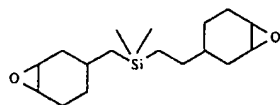
ii. Silane, dimethylbis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)methyl]-



30

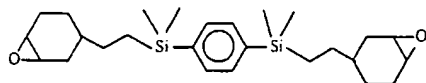
iii. Silane, dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)methyl] [2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

35



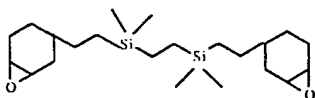
40

iv. Silane, -1,4-phenylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-



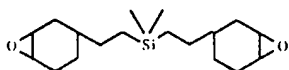
5

v. Silane, 1,2-ethylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-



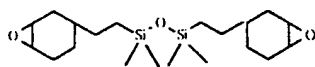
10

vi. Silane, dimethylbis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-



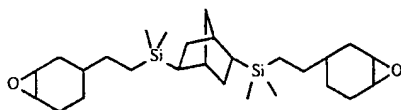
15

vii. 1,1',3,3'-Tetramethyldisiloxane, bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-



20

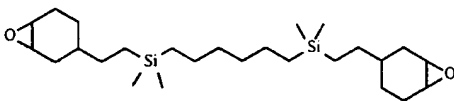
viii. Silane, -2,5-bicyclo[2.2.1.]heptylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-



25

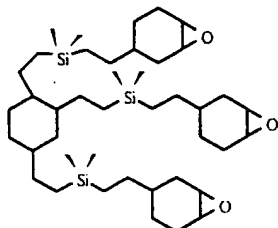
30

ix. Silane, 1,6-hexylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-



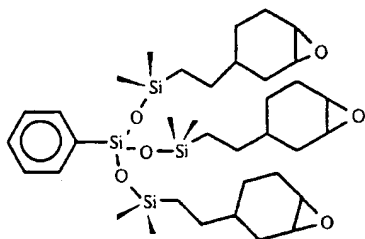
35

x. Silane, 1,1',1''-(1,2,4-cyclohexanetriyltri-2,1-ethanediyl)tris[dimethyl-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-

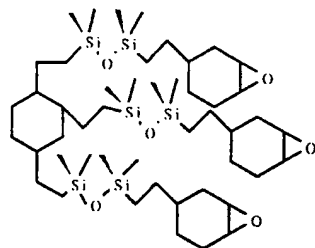


40

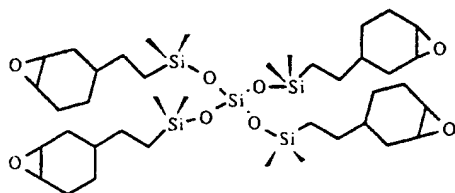
- xi. Trisiloxane, 3-[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-3-phenyl-



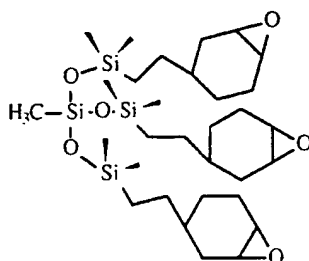
- xii. Disiloxane, 1,1',1''-(1,2,4-cyclohexanetriyltri-2,1-ethanediyl)tris[1,1,3,3-tetramethyl-3-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-



- xiii. Trisiloxane, 3,3-bis[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-



- xiv. Trisiloxane, 3-[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,3,5,5-pentamethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-



- 5 7. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei sie als Füllstoffe gemäß Komponente (c) Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele und/oder Kieselsäuren, deren Granulate und/oder gemahlene Kunststoffe enthält.
- 10 8. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei sie als Initiatoren Lewis-Säuren und/oder Brönsted-Säuren oder Verbindungen, aus denen durch Bestrahlen mit UV-Licht, sichtbarem Licht, Druck und/oder Wärme oder durch chemische Reaktion solche Säuren entstehen, enthält.
- 15 9. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei sie als Hilfsstoffe Verdünnungsmittel, Stabilisatoren, Inhibitoren und/oder Pigmente enthält.
- 20 10. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend  
A mindestens eine Basispaste, enthaltend Epoxide oder Gemische von Epoxiden der Komponenten (a) und (b), einen Teil oder den gesamten Anteil der Füllstoffe der Komponente (c), gegebenenfalls Verzögerer und/oder Beschleuniger gemäß Komponente (d), und gegebenenfalls Hilfsstoffe der Komponente (e), sowie räumlich getrennt hiervon  
B mindestens eine Katalysatorpaste, enthaltend mindestens einen Initiator gemäß Komponente (d) gegebenenfalls einen Teil der Füllstoffe der Komponente (c) und gegebenenfalls Hilfsstoffe gemäß Komponente (e),  
25 wobei Basis- und Katalysatorpaste zum Erhalt der polymerisierbaren Zubereitung miteinander zur Reaktion gebracht werden.
- 30 11. Verwendung der polymerisierbaren Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Beschichtungsmittel und/oder zum Verkleben von Substraten.
- 35 12. Verwendung der polymerisierbaren Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Dentalmasse.
13. Behältnis, insbesondere Kartusche oder Mischkapsel, enthaltend eine polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 40 14. Ausbringvorrichtung, enthaltend eine polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

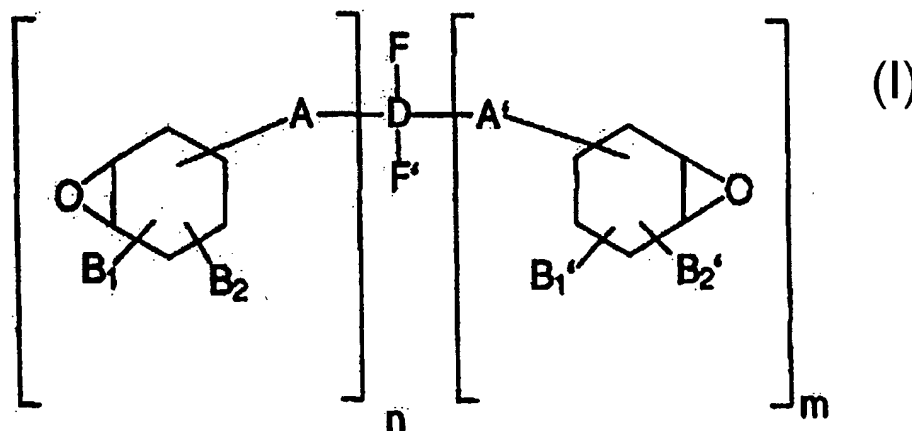
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/51540 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 59/30, 59/32, C08L 63/00, A61K 6/087
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): 3M ESPE AG [DE/DE]; Espe Platz, 82229 Seefeld (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00388
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLETTKE, Thomas [DE/DE]; Landsberger Strasse 73, 86938 Schondorf (DE). WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Frauwiesenweg 3, 82205 Gilching (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Januar 2001 (15.01.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (74) Gemeinsamer Vertreter: 3M ESPE AG; Espe Platz, 82229 Seefeld (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
- (30) Angaben zur Priorität: 100 01 228.0 13. Januar 2000 (13.01.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMERIZABLE PREPARATIONS BASED ON EPOXIES THAT CONTAIN SILICON

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE ZUBEREITUNGEN AUF DER BASIS VON SILIZIUMHALTIGEN EPOXIDEN



(57) Abstract: The invention relates to polymerizable preparations which contain: (a) 3 to 80 wt. % of an epoxy or of a mixture of epoxies of general formula (I), whereby n and m, independent of one another, represent 0, 1, 2 or 3, and n+m ranges from 2 to 6, and whereby the molar mass of the epoxy or the average molar mass of the mixture of epoxies ranges from 250 to 1000 g/mol; (b) 0 to 80 wt. % of an epoxy or of a mixture of epoxies that differ from (a); (c) 3 to 85 wt. % of fillers; (d) 0.01 to 25 wt. % of initiators, retarders and/or accelerators, and; (e) 0 to 25 wt. % of auxiliary agents, whereby the specified percentages refer to the total weight of the preparation.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft polymerisierbare Zubereitungen, die: (a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel (I), wobei n und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und n+m 2 bis 6 ergeben, und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 1000 g/mol beträgt, (b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind, (c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe, (d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger, (e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe, enthalten, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.

WO 01/51540 A3





HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

- (84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:**

17. Januar 2002

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00388

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08G59/30 C08G59/32 C08L63/00 A61K6/087		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C08L A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 33645 A (MOTOROLA INC ;POLYSET COMP INC (US)) 6 August 1998 (1998-08-06)  claims 1,2	1-4, 6-11,13, 14
X	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24 February 1999 (1999-02-24) page 5, line 5,7,16 -page 5; claims 1,13,14	1,2,4, 6-14
X	DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28 May 1998 (1998-05-28) page 9, line 65 -page 10, line 45	1,2,4, 6-14
X,P	WO 00 19966 A (FRANCES JEAN MARC ;RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 13 April 2000 (2000-04-13) claims 1,7	1,2,4, 6-14
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  12 April 2001		Date of mailing of the international search report  26/04/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Rousseau, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- national Application No

PCT/EP 01/00388

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 19967 A (FRANCES JEAN MARC ; RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 13 April 2000 (2000-04-13) claims 1,7 ----	1,2,4, 6-14
X	US 5 639 413 A (CRIVELLO JAMES VINCENT) 17 June 1997 (1997-06-17)  column 3, line 33 -column 3, line 64; claims 1,26 ----	1-4,6,8, 9,11,13, 14
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198346 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1983-816671 XP002165315 & JP 58 168658 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD), 5 October 1983 (1983-10-05) abstract -----	1-3,6-9, 11,13,14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00388

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9833645 A	06-08-1998	US 5863970 A AU 3235297 A	26-01-1999 25-08-1998
EP 0897710 A	24-02-1999	DE 19736471 A AU 8083898 A CA 2245548 A CN 1209313 A JP 11130945 A US 6084004 A	25-02-1999 04-03-1999 21-02-1999 03-03-1999 18-05-1999 04-07-2000
DE 19648283 A	28-05-1998	AU 719390 B AU 5484998 A CA 2246163 A CN 1209821 A WO 9822521 A EP 0879257 A	11-05-2000 10-06-1998 28-05-1998 03-03-1999 28-05-1998 25-11-1998
WO 0019966 A	13-04-2000	FR 2784024 A AU 5869899 A	07-04-2000 26-04-2000
WO 0019967 A	13-04-2000	FR 2784025 A AU 5869999 A	07-04-2000 26-04-2000
US 5639413 A	17-06-1997	AU 5529596 A WO 9630182 A	16-10-1996 03-10-1996
JP 58168658 A	05-10-1983	JP 1336009 C JP 61002700 B	11-09-1986 27-01-1986

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00388

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G59/30 C08G59/32 C08L63/00 A61K6/087

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 33645 A (MOTOROLA INC ;POLYSET COMP INC (US)) 6. August 1998 (1998-08-06)  Ansprüche 1,2 ---	1-4, 6-11,13, 14
X	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24. Februar 1999 (1999-02-24) Seite 5, Zeile 5,7,16 -Seite 5; Ansprüche 1,13,14 ---	1,2,4, 6-14
X	DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28. Mai 1998 (1998-05-28) Seite 9, Zeile 65 -Seite 10, Zeile 45 ---	1,2,4, 6-14
X,P	WO 00 19966 A (FRANCES JEAN MARC ;RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 13. April 2000 (2000-04-13) Ansprüche 1,7 ---	1,2,4, 6-14
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/04/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rousseau, F

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00388

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 19967 A (FRANCES JEAN MARC ;RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 13. April 2000 (2000-04-13) Ansprüche 1,7 ---	1,2,4, 6-14
X	US 5 639 413 A (CRIVELLO JAMES VINCENT) 17. Juni 1997 (1997-06-17)  Spalte 3, Zeile 33 -Spalte 3, Zeile 64; Ansprüche 1,26 ---	1-4,6,8, 9,11,13, 14
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198346 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1983-816671 XP002165315 & JP 58 168658 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD), 5. Oktober 1983 (1983-10-05) Zusammenfassung -----	1-3,6-9, 11,13,14

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00388

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9833645 A	06-08-1998	US 5863970 A AU 3235297 A	26-01-1999 25-08-1998
EP 0897710 A	24-02-1999	DE 19736471 A AU 8083898 A CA 2245548 A CN 1209313 A JP 11130945 A US 6084004 A	25-02-1999 04-03-1999 21-02-1999 03-03-1999 18-05-1999 04-07-2000
DE 19648283 A	28-05-1998	AU 719390 B AU 5484998 A CA 2246163 A CN 1209821 A WO 9822521 A EP 0879257 A	11-05-2000 10-06-1998 28-05-1998 03-03-1999 28-05-1998 25-11-1998
WO 0019966 A	13-04-2000	FR 2784024 A AU 5869899 A	07-04-2000 26-04-2000
WO 0019967 A	13-04-2000	FR 2784025 A AU 5869999 A	07-04-2000 26-04-2000
US 5639413 A	17-06-1997	AU 5529596 A WO 9630182 A	16-10-1996 03-10-1996
JP 58168658 A	05-10-1983	JP 1336009 C JP 61002700 B	11-09-1986 27-01-1986